

dc_340_11

MTA doktori értekezés tézisei

Degenerált állapotok és nemadiabatikus folyamatok molekuláris rendszerekben

Halász Gábor

Debreceni Egyetem, Informatikai Kar

Debrecen, 2012

I. Előzmények

A molekuladinamikai folyamatok kvantummechanikai leírására a fizika és a kémia egyik leggyakrabban használt közelítési módszere az 1927-ben kidolgozott Born–Oppenheimer (BO) [1], vagy más néven adiabatikus közelítés, amely az elektronok és a jóval nehezebb atommagok mozgásának szétválasztásán alapul. Ebben a közelítésben a dinamikai jellemzők számítása két részből áll: az elektron-hullámfüggvények és energiák rögzített atommagoknál történő számításából, valamint az így meghatározott potenciális energia felületek (PES, elektron energiaszintek) felhasználásával a magmozgás jellemzőinek számításából. Bár a BO közelítés gyakran elegendő pontosságú a molekuláris sajátságok és folyamatok kívánt szintű megértéséhez, a jelenségek egy lényeges csoportja azonban mégsem írható le egyetlen potenciálfelület figyelembevételével. Az adiabatikus közelítés által elhanyagolt ún. nemadiabatikus csatolási tagok (non-adiabatic coupling term (NACT)) egyre nagyobbá válnak, amint két (vagy több) elektronállapot energiája megközelíti egymást. Ha pedig ezen elektornállapotok azonos energiával rendelkeznek, azaz degeneráltak a konfigurációs tér valamely részében, akkor az elhanyagolt csatolások szingulárisak. Ilyen esetekben a BO közelítésben megfelelő módon le nem írható nemadiabatikus jelenségek lépnek fel az érintett elektronállapotok között [2–5]. Nagyon sok olyan kémiai, fizikai folyamat játszódik le a természetben, pl. disszociáció, proton transzfer, több atomos molekulák izomerizációs folyamatai vagy gerjesztett állapotok sugárzásmentes lebomlásai, stb., amikor egy molekuláris rendszerben degenerált állapotok (ún. „kónikus kereszteződések”, „conical intersection (CI)”¹) lépnek fel, és ezáltal indokolttá válik a nemadiabatikus közelítésben történő leírás [6–13]. Ezen kónikus kereszteződések az elektron energiaszintek között kulcsfontosságú szerepet játszanak a nemadiabatikus molekuláris folyamatokban. Ilyenkor a mag- és az elektronmozgás csatolódik, amelynek következményeként az energiacserélődés az elektronok és magok között igen jelentőssé válhat. Kónikus kereszteződések különböző elektronállapotok között már háromatomos molekuláknál is megjelenhetnek. Előfordulásuk azonban lényegében elkerülhetetlen több-

¹ Atommagok olyan elrendeződésénél, ahol két elektronállapot degenerálttá válik, ún. kónikus kereszteződések jönnek létre. Ezen kereszteződések nagyon hatékony csatornául szolgálnak a rendszert alapállapotba visszajuttató, ún. ultragyors (femtosekundumos időskála) sugárzásmentes relaxációs folyamatok számára. Ilyenkor a felszabaduló energia hővé alakul át.

A „kónikus kereszteződés” elnevezés az energia felületek alakjára utal, amelyek a magkoordináták egy alkalmas két dimenziós alterében egy dupla kúphoz hasonlítanak.

atomos molekuláris rendszerek esetén [14]. A kónikus kereszteződések közelében a különböző elektronállapotok között fellépő nemadiabatikus csatolási tagok értékei nagyon nagyok, és szingularitásuk van a kónikus kereszteződések helyén. Ennek a következménye, hogy a nemadiabatikus molekuladynamikai folyamatokban a kónikus kereszteződések keresztül játszódnak le a nagyon gyors átmenetek, hiszen ezeken a helyeken kerül egymáshoz a lehető „legközelebb” a két potenciálfelület. Más szavakkal a „nagyon gyors”, sugárzásmentes dinamikai folyamatok mindig kónikus kereszteződések keresztül mennek végbe.

Hivatkozások

- [1] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* (Leipzig) **84**, 457 (1927).
- [2] H. Köppel, W. Domcke, L. S. Cederbaum, *Adv. Chem. Phys.* **57**, 59 (1984).
- [3] M. Baer, G.D. Billing, *Adv. Chem. Phys. The Role of Degenerate States in Chemistry*, **124**, (2002).
- [4] W. Domcke, D. R. Yarkony, H. Köppel, *Adv. Ser. in Phys. Chem. Conical Intersections*, **15** (2004).
- [5] G. A. Worth, L. S. Cederbaum, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55**, 127 (2004).
- [6] C. A. Mead, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **70**, 2284 (1979).
- [7] C. A. Mead, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 51 (1992).
- [8] D. R. Yarkony, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 985, (1996).
- [9] D. R. Yarkony, *J. Phys. Chem.* **100**, 18612 (1996).
- [10] D. R. Yarkony, *Acc. Chem. Res.* **31**, 511 (1998).
- [11] D. R. Yarkony, *J. Phys. Chem. A* **105**, 6277 (2001).
- [12] S. Matsika, 2007. Conical intersections in molecular systems. In *Reviews of Computational Chemistry*, Vol. 23, ed. KB Lipkowitz, TR Cundari, pp. 83–124. New York: Wiley.
- [13] S. Matsika, P. Krause, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **62**, 621 (2011).
- [14] E. Teller, *J. Phys. Chem.* **41**, 109 (1937).

II. Célkitűzések

Kutatási tevékenységem vezérfonala a kónikus kereszteződésekkel kapcsolatos. Vizsgáltam a közelükben fellépő nemadiabatikus csatolásokat, ez utóbbiak topológiai hatását és tulajdonságait. Tanulmányoztam a rajtuk keresztül lezajló nagyon gyors dinamikai folyamatokat biológiailag fontos nagyobb molekulák esetére is. Foglalkoztam Renner–Teller típusú degeneranciák topológiai hatásainak vizsgálatával, ill. ezen degeneranciák és a „hagyományos” kónikus kereszteződések kapcsolatával. Végezetül vizsgáltam kétatomos molekulákban – intenzív lézerfény segítségével „mesterségesen” keltett – kónikus kereszteződéseket és az általuk indukált nemadiabatikus tulajdonságokat.

III. Új tudományos eredmények

1. *Ab initio* numerikus módszerekkel tanulmányoztam három (H_3 , C_2H , H_2O , NaH_2) és többatomos (C_2H_2 , CH_3NH_2) molekuláris rendszerekben a kónikus kereszteződéseket, illetve az általuk indukált topológiai hatásokat [1-25].

A vonalintegrál eljárás használatával megmutattam, hogy az ADT („adiabatic-to-diabatic transformation”) mátrix dimenziója redukálható a konfigurációs tér vizsgált tartományában található kónikus kereszteződések által közvetlenül csatolt felületek számára.

2. Vizsgáltam a nemadiabatikus csatolási tagokat, illetve az általuk indukált topológiai hatásokat Renner–Teller típusú degeneranciát mutató lineáris molekulák esetén [26,27].

Megmutattam, hogy ezen csatolási tagok szintén kvantáltak – hasonlóan a kónikus kereszteződések közelében fellépő csatolásokhoz – és a hozzájuk tartozó topológiai vagy Berry–fázis értéke 2π . Vizsgáltam az ADT mátrix topológiai tulajdonságait, illetve a három állapot közelítéshez tartozó diabatizálási eljárást általánosítottam Renner–Teller molekulák esetére is.

3. Tanulmányoztam a Renner–Teller típusú degeneranciák és a kónikus kereszteződések kapcsolatát [28-33].

Megmutattam, hogy a Renner–Teller elfajulást mutató lineáris többatomos molekulák esetén (C_2H_2^+ , H_2CN , HC_2O , H_2B_2^+ és HC_2S) a lineáris konfigurációtól való elmozdulás esetén kónikus kereszteződés párok jelennek meg. A konfigurációs térben részletesen feltérképeztem a C_2H_2^+ molekula kónikus kereszteződéseinek vándorlását.

4. Tanulmányoztam néhány „sokatomos„ molekula nemadiabatikus jellemzőit [34-36].

Meghatároztam a tetrahidrokannabinol (THC) molekula alap- és első gerjesztett elektronállapotai között megjelenő kónikus kereszteződést. Ezzel rámutattam a molekula fotostabil viselkedésére. Vizsgáltam nagy molekulák, vagy kisebb rendszerek környezetbe ágyazott, rövid idejű és nagyon gyors dinamikai folyamatait a kónikus kereszteződések közelében. Egy, már korábban kidolgozott, ún. „3 effektív módus” dinamikai módszert fejlesztettem tovább és alkalmaztam a pirazin és butatrién molekulákra ultragyors fotodinamikájának leírására.

5. Tanulmányoztam lézer fény segítségével keltett kónikus kereszteződések hatását két atomos molekulában [37-39].

Megmutattam, hogy ezen kónikus kereszteződések hogyan módosítják az Na_2 molekula különböző fizikai – elsősorban dinamikai – tulajdonságait (igazodás, betöltöttség, autokorreláció stb...) a szokásos leíráshoz képest – amelyben elhanyagolják ezeket a térrel keltett kereszteződéseket. Kiszámítottam a topológiai, vagy Berry-fázis értékét lézerrel indukált kónikus kereszteződések esetére. Ez ugyanannyinak adódott, mint „természetes kónikus kereszteződések” esetén.

IV. Az értekezés témaköréből megjelent közlemények

1. A. M. Mebel, **G. J. Halász**, Á. Vibók and M. Baer: *J. Chem. Phys.*, **117**, 991, 2002.
2. **G. J. Halász**, Á. Vibók, A. M. Mebel and M. Baer: *Chem. Phys. Lett.*, **358**, 163, 2002.
3. Shaowen Hu, **G. J. Halász**, Á. Vibók, A. M. Mebel and M. Baer: *Chem. Phys. Lett.*, **367**, 177, 2003.
4. **G. J. Halász**, Á. Vibók, A. M. Mebel, and M. Baer: *J. Chem. Phys.*, **118**, 3052, 2003.
5. M. Baer, Á. Vibók, **G. J. Halász**, and D.J Kouri: *Advances in Quantum Chemistry*, **44**, 103, 2003.
6. Á. Vibók, **G. J. Halász**, T. Vértési, S. Suhai, M. Baer and J.P. Toennies: *J. Chem. Phys.*, **119**, 6588, 2003.
7. T. Vértési, Á. Vibók, **G. J. Halász**, A. Yahalom, R. Engelman, and M. Baer: *J. Phys. Chem.*, **107**, 7189, 2003.
8. **G. J. Halász**, Á. Vibók, A. M. Mebel, and M. Baer: *Theory of Chem. React. Dyn.* Kluwer Academic Publishers. 67, 2004.
9. Á. Vibók, **G. J. Halász**, A. M. Mebel, S. Hu and M. Baer: *Int. J. Quant. Chem.*, **99**, 594, 2004.
10. T. Vértési, Á. Vibók, **G. J. Halász**, and M. Baer: *J. Chem. Phys.*, **120**, 2565, 2004.
11. M. Baer, T. Vértési, **G. J. Halász** and Á. Vibók: *J. Phys. Chem.*, **108**, 9134, 2004.
12. M. Baer, T. Vértési, **G. J. Halász**, Á. Vibók, and S. Suhai: *Faraday Discuss.*, **127**, 1, 2004.
13. T. Vértési, Á. Vibók, **G. J. Halász**, and M. Baer: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **37**, 4603, 2004.
14. T. Vértési, Á. Vibók, **G.J. Halász**, and M. Baer: *J. Chem. Phys.*, **120**, 8420, 2004.

15. Á. Vibók, T. Vértesi, E. Bene, **G. J. Halász**, and M. Baer: *J. Phys. Chem. A*, **108**, 8590, 2004.
16. T. Vértesi, Á. Vibók, **G. J. Halász**, and M. Baer: *J. Chem. Phys.*, **121**, 4000, 2004.
17. Á. Vibók, **G. J. Halász**, and M. Baer: *Chem. Phys. Lett.*, **399**, 7, 2004.
18. Á. Vibók, **G. J. Halász**, S. Suhai and M. Baer: *J. Chem. Phys.*, **122**, 134109, 2005.
19. T. Vértesi, E. Bene, Á. Vibók, **G. J. Halász**, and M. Baer: *J. Phys. Chem.*, **109**, 3476, 2005.
20. **G. J. Halász**, Á. Vibók and M. Baer: *Chem. Phys. Lett.*, **413**, 226, 2005.
21. Á. Vibók, **G. J. Halász**, S. Suhai, D. K. Hoffman, D. J. Kouri and M. Baer: *J. Chem. Phys.*, **124**, 024312, 2006.
22. **G. J. Halász**, Á. Vibók, R. Baer and M. Baer: *J. Chem. Phys.*, **124**, 081106, 2006.
23. C. Levy, **G. J. Halász**, Á. Vibók, I. Bar, Y. Zeiri, R. Kosloff, and M. Baer: *Int. J Quant. Chem.*, **109**, 2482, 2009.
24. C. Levy, **G. J. Halász**, Á. Vibók, I. Bar, Y. Zeiri, R. Kosloff, and M. Baer: *J. Phys. Chem. A*, **113**, 6756 (2009).
25. C. Levy, **G. J. Halász**, Á. Vibók, I. Bar, Y. Zeiri, R. Kosloff, and M. Baer: *J. Chem. Phys.*, **128**, 244302, 2008.
26. **G. J. Halász**, Á. Vibók, R. Baer and M. Baer: *J. Chem. Phys.*, **124**, 081106, 2006.
27. **G. J. Halász**, Á. Vibók, R. Baer and M. Baer: *J. Chem. Phys.*, **125**, 094102 2006.
28. **G. J. Halász**, Á. Vibók, R. Baer, M. Baer, *J. Phys. A*, **40**, F267, 2007.

29. **G. J. Halász**, Á. Vibók, D. K. Hoffman, D. J. Kouri, M. Baer, *J. Chem. Phys.*, **126**, 154309, 2007.
30. **G. J. Halász**, Á. Vibók, M. Baer, *J. Chem. Phys.*, **127**, 144108, 2007.
31. **G. J. Halász**, Á. Vibók, *Int. J. Quant. Chem.* **111**, 342, 2011.
32. **G. J. Halász**, Á. Vibók, *Chem. Phys. Lett.* **494**, 150, 2010.
33. A. Papp, **G. J. Halász**, M. C. Bacchus-Montabonel, Á. Vibók, *Chem. Phys. Lett.* **504**, 211, 2011.
34. **G. J. Halász**, A. L. Sobolewski and Á. Vibók: *Theor. Chem. Acc.* **125**, 3-6, 503, 2010.
35. **Gábor J. Halász**, Attila Papp, Etienne Gindensperger, Horst Köppel, and Ágnes Vibók: *Prog. in Theor. Chem. and Phys.*, **22**, (285-298), 2012, ISBN 978-94-007-2075-6, Springer.
36. Ágnes Vibók, András Csehi, Etienne Gindensperger, Horst Köppel, and **Gábor J. Halász**: *J. Phys. Chem. A* **116**, 2629, 2012.
37. **G. J. Halász**, Á. Vibók, M. Šindelka, N. Moiseyev and L. S. Cederbaum: *J. Phys. B* **44**, 175102, 2011.
38. **G. J. Halász**, M. Šindelka, N. Moiseyev, L. S. Cederbaum and Á. Vibók: *J. Phys. Chem. A* 2012.
39. **G. J. Halász**, Á. Vibók, M. Šindelka, L. S. Cederbaum and N. Moiseyev: *Chem. Phys.* doi:10.1016/j.chemphys.2011.06.038, 2012.